

## <資料>イオンマイクロアナライザー

著者	佐藤 史生, 谷田 勝俊
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	29
号	1
ページ	112-123
発行年	1973-11-24
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/32679">http://hdl.handle.net/10097/32679</a>

# イオンマイクロアナライザー

佐藤 史生\* 谷田 勝俊\*

## 1. はじめに

イオンマイクロアナライザー<sup>1)</sup> (Ion Microanalyzer, 以下 IMA と省略) は EPMA などとならんで固体表面の分析装置として最近開発され, この 2~3 年急速な発展をみせている. この装置は, イオンビームで固体表面を照射した場合に放出される中性の原子や分子, 電子, イオン, X 線, 光線などのうち, 二次イオンを捕捉し, 質量分析計によって試料の元素分析を行なおうとするものである.

IMA 開発の基礎となったのは sputtering 現象の研究であって, Honing<sup>2)</sup>による質量分析計を用いての研究をはじめとし, Shvachko ら<sup>3)</sup>, Liebl・Herzog<sup>4)</sup>, Barrington ら<sup>5)</sup>, Gradsztain ら<sup>6)</sup>, Collins・McHugh<sup>7)</sup> と云った多くの研究者により基礎研究が進められた. その後 Castaing・Slodzian<sup>8)</sup> は sputtered ion yield の基礎研究の過程で放出二次イオンを用いて試料表面の観察を試み, さらに Liebl<sup>9)</sup> は一次イオンを細く絞り, 試料表面を走査する分析法を開発した. 本邦では欧米より数年遅れ, 荒木・小林<sup>10)</sup>, 岡野<sup>11)</sup>~<sup>12)</sup> によって有機分子の分析や隕石の同位体分析にこの分析法が試みられ, その後, 田村<sup>13)</sup> の日立製作所の研究グループによりイオンビーム走査法が発表された. 現在, この分析法の有用性が注目を浴び, 基礎および応用研究が急速に進められている.

固体分析において, IMA は固体試料の表層分析および深さ方向の分析, 短時間での全元素の分析, 微量成分の分析, 同位体の分析などを微小部分で行ないうる特徴を有する. したがって, 鉱物, 金属, 半導体, セラミックなどをはじめ, 様々な固体試料の分析に用いられる. 本所には斎藤恒三名誉教授はじめ諸先生方の御尽力により昭和 45 年に日立 IMA-I 型が設置され, 種々予備試験や基礎的な研究を行なってきたが, 最近, 本装置による分析の希望が激増して来たので, IMA の紹介を兼ねて原理, 装置, 分析法, 性能, 定量補正法, 最少検出濃度, 測定例, 応用および問題点などを記述してみた.

## 2. IMA の原理

固体表面に高エネルギーのイオンを照射すると, その衝撃により種々の中性粒子や荷電粒子が放

---

\* 東北大学選鉱製錬研究所

- 1) IMMA (Ion Microprobe Mass Analyzer), SIEM (Secondary Ion Emission Microanalyzer) とも呼ばれている.
- 2) R.E. Honig: J. Appl. Phys., **29** (1958), 549.
- 3) V.I. Shvachko, B.T. Nadykto, Ya. M. Fogel, B.M. Vasyutinskii, & G.N. Kartmazor: Soviet Phys. Solid State, **7** (1966), 1572.
- 4) H.J. Liebl, & R.F.K. Herzog: J. Appl. Phys., **34** (1963), 2898.
- 5) A.E. Barrington, R.F.K. Herzog, & W.P. Poschenrieder: J. Vacuum Sci. Tech., **3** (1966), 239.
- 6) E. Gradsztain, M. Salome, A. Yniv, & R. Bernas: Earth Plan. Sci. Letters, **3** (1967), 387.
- 7) T.L. Collins, & J.A. McHugh: *Advances in Mass Spectroscopy*, **III**, (1965), 169.
- 8) R. Castaing, & G. Slodzian: *Advances in Mass Spectroscopy*, **III**, (1965), 91.
- 9) H. Liebl: J. Appl. Phys., **38** (1967), 5277.
- 10) 荒木 峻, 小林英吾: 第 16 回質量分析学会年会講演, (1968).
- 11) 岡野 純: 応用物理, **37** (1968), 1027.
- 12) H. Nishimura, & J. Okano: Jap. J. Appl. Phys., **8** (1969), 1355.
- 13) 田村一二三, 近藤敏郎, 土井 紘, 大村一郎: 第 16 回応用物理学会講演, (1969).

出される。この現象を **sputtering** と呼ぶが、同時に照射イオン原子や表面の原子が固体内部にもぐりこんでゆく **channeling**、さらに結合構造を破かいする **damaging** と云う現象をひきおこす。この現象は固体試料の種類によってまちまちであって、放出される粒子の性状に大きく影響する。

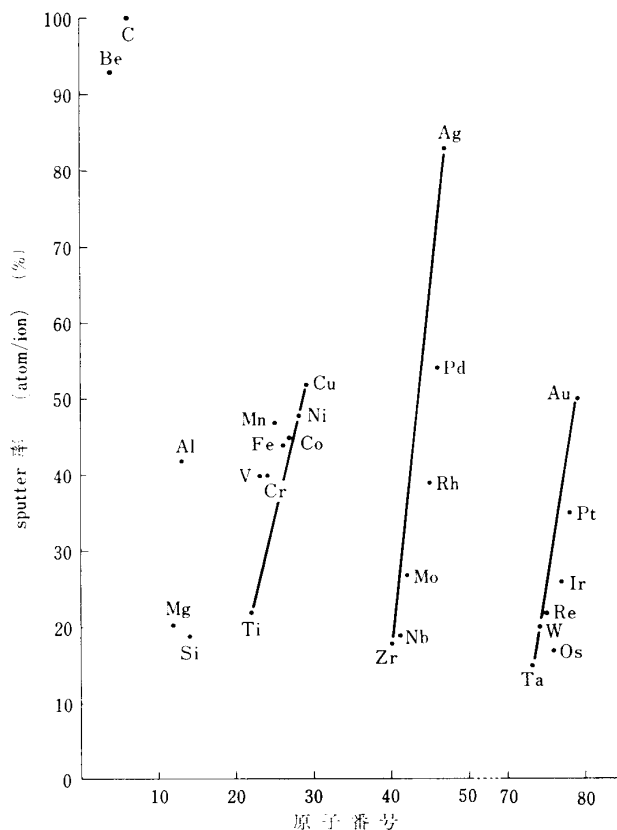
IMA は細く絞ったイオンビームの照射で放出された二次イオン（照射イオンを一次イオンと呼び、その照射をうけて試料面から放出するイオンを二次イオンと呼ぶ）を捕集し、従来の質量分析計により質量分離させ元素分析を行なう装置であって、一次イオン種としては一般にアルゴンや酸素ガスが使用される。

上記諸現象のうち、IMA に最も関係のあるのが **sputtering** 現象である。**sputtering** の際、入射する一次イオンの数と、その照射をうけて試料面から放出される中性原子の数との比を **sputter 率 (atom/ion)** と呼び、この値は一次イオンの種類、エネルギー、ターゲット物質の種類および結合状態などにより異なる。第1図に一例として原子番号と **sputter 率 (atom/ion)** との関係<sup>14)</sup>を示す。さらに、二次イオンの発生効率も、上述のような因子により異なる値をとるが、第2図には原子番号と、一次イオンと二次イオンの比との関係<sup>14)</sup>を示した。この値は後述の定量補正の重要な因子である。

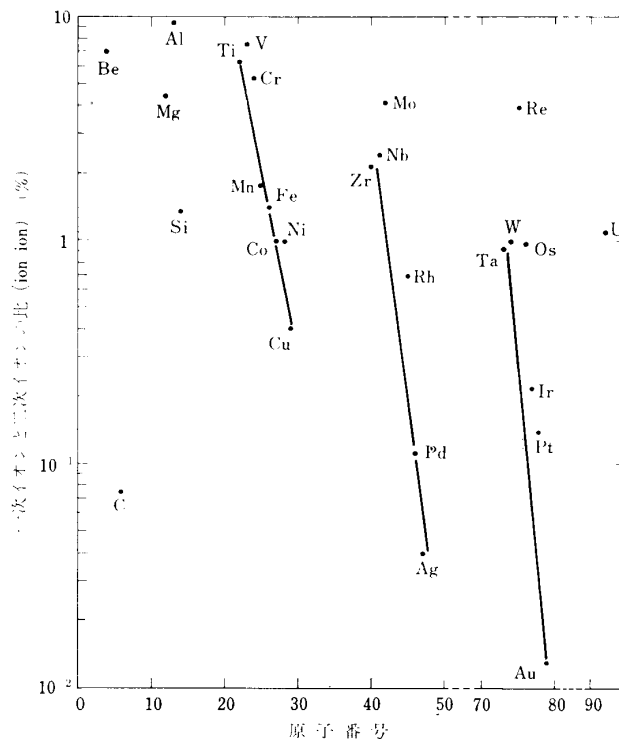
### 3. 装 置

IMA の原理的構成を EPMA と比較してみると第1表のようになる。IMA には分析計の部分および試料面観察方法の違いから、走査型と投射型の二つの型式がある。

走査型 IMA は一次イオンビーム照射系、走査型イオン顕微鏡および二重収束型質量分析計より構成されている（第3図 A）。イオンビーム照射系はイオンビームを発生してこれをレンズ系により試料表面に集束させる役割をもつ。試料上におけるビーム径はコンデンサレンズを調整することにより変えること



第1図 原子番号と sputter 率との関係<sup>14)</sup>

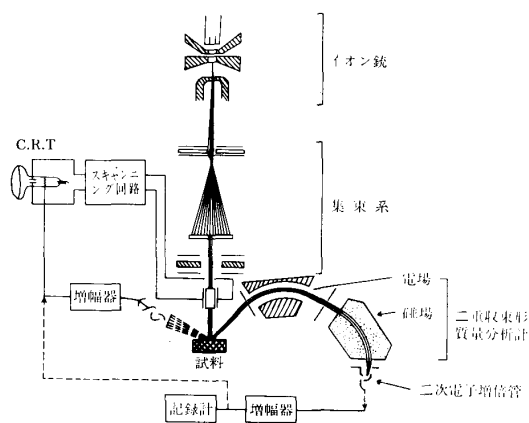


第2図 原子番号と一次イオンと二次イオンの比との関係<sup>14)</sup>

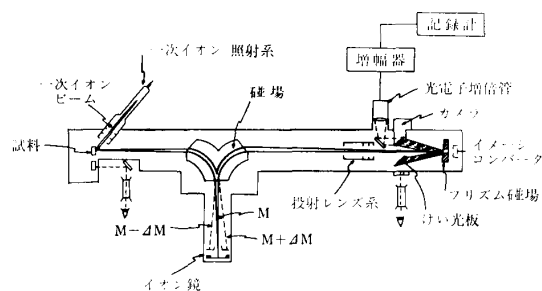
14) H.E. Beske: Z. Naturforsch., **22a** (1967), 459.

第1表 EPMA と IMA の原理的構成の比較

構 成		EPMA	IMA
一次ビーム	種 類	電子ビーム	イオンビーム
	発 生 源	電 子 銃	デュオプラズマトロン
	収 束 レ ン ズ	磁界型 2段	電界型 2段
二次ビーム	種 類	特性 X 線	二次イオン
	分 析 手 法	結晶による分光	磁界による質量分離
	走 査	結晶と検出器の移動	電流による磁界強度の変化
	検 出	比例計数管	二次電子増倍管



(A) 走査型



(B) 投射型

第3図 走査型 (A) および投射型 (B) イオンマイクロアナライザーの構成

が出来る。走査型イオン顕微鏡は試料表面の観察と分析場所の選択に利用される。つまり、一次イオンビームと観察用ブラウン管 (C. R. T.) の電子ビームとを同期させて走査させ、試料から放出される二次電子および二次イオンを映像信号として用いて C. R. T. の輝度変調を行ない、試料表面の凹凸および元素の濃度分布の観察を行なうわけである。試料表面で発生した二次イオンは質量分析計に導びかれ、元素分析を行なう。質量分析計に二重収束型が用いられている理由は、二次イオンのエネルギーがかなり大きなバラツキをもつためである。二次イオンの検出は二次電子増倍管などにより行ない、値のよみ出しには記録計および計数計が使われている。

投射型 IMA は一次イオン照射系、界浸レンズ、磁場、イオン鏡、投射レンズ系、イメージコンバータ、プリズム磁場、二次電子検出系からなっている (第3図 B)。一次イオン照射系はほぼ走査型と同じであるが、試料表面上におけるビーム径は  $200 \sim 300 \mu\text{m}$  で走査型よりも大きい。二次イオンは界浸レンズで加速集束され、さらに磁場により質量分析されてイオン鏡に導びかれる。イオン鏡ではイオンのエネルギー選択が行なわれ、そこから出るイオンは特定質量と特定エネルギーをもったものになる。イオン鏡を出たイオンは再び磁場に導びかれ、入射時と反対方向に偏向されて投射レンズ系に入る。投射レンズ系はイメージコンバータの位置に二次イオン像を結像させる役割をする。ここでイオンは電子に変換され、界浸レンズにより逆方向に加速され、プリズム磁場を通して特定元素による二次イオン像が写真乾板および蛍光板上に結像する。さらに、二次イオン像中の特定場所における質量スペクトルの測定も可能である。この方式では一次イオンビーム径は直接イオン像の分解能には影響しないが、ビームの強度分布は像の明るさ、コントラストに影響を与える。

本所で使用されている日立 IMA-I 型は走査型の装置である。本装置は一次イオンビームを得る方法としてデュオプラズマ型イオン銃を用いている。これより発射されたイオンビームは2段の静電レンズを用いて細く絞られるが、対物レンズと試料面の位置によって第4図のような強度分布を示す。すなわち、aの部分ではビーム径は大きいが強さ分布が一様であり、極表層の深さ方向の分析に適した絞りであり、また、bの部分ではビーム強度はほぼ一点に集中して高いが、レンズ収差のため強度がガウス分布を示し、

微小部の分析や深さ方向の分析をすみやかにこなすのに適している。ビームの絞りは対物レンズの操作で容易に変えることが出来るので、分析目的に応じて選択することが可能である。試料台は二次イオン加速のため約3kVに浮かせてあり、試料台の上部は一定電界を保つため金属メッシュでシールドされている。

本装置は電場と磁場で二重収斂を行ない質量分離する分析計を用いている。試料面から発生する二次イオンのエネルギーは、大きなバラツキをもっていて、質量分析の際に分解能に大きな影響をもつため、磁場の前に二枚の電極をおいてあらかじめエネルギー分析を行ない、特定のエネルギー範囲の二次イオンだけをとり出す必要がある。これには電場電圧を変化させる方法と、試料台の電圧を変えて初速エネルギーを変化させる方法（第5図）とがあり、このいずれを用いるかは分析目的に応じて考える必要がある。なお、本装置は $10^{-15}$ A以下の微弱なイオン電流を精度よく測定するため、検出器にNier型の二次電子増倍管を使用している。

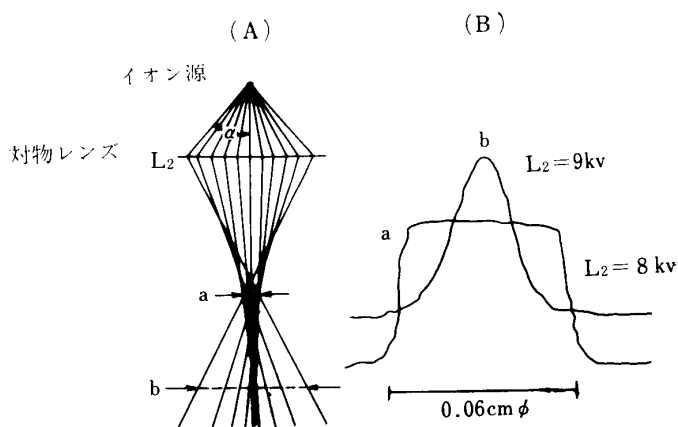
#### 4. 分析法および性能

IMAはEPMAと比較すると、各々の装置の構成要素は異なっているが、特定元素の線分析、特定点における元素スペクトル分析、特定点における特定元素の定性・定量分析、特定元素の分布像観察など、分析法は極めて類似している。したがってIMAの性能をEPMAと比較してみると第2表のようになる。ただし、IMAにおいては、放出二次イオンは $M^+$ だけではなく、 $M^{+2}$ 、 $M^{+3}$ や $M_2^+$ 、 $M_3^+$ さらにまた試料の表面上での酸化や吸着および試料室中の残留気体などの影響で $MH^+$ 、 $MO^+$ などの分子で荷電したものを生じ、ピークの解析には注意が必要である。第3表に主な元素の検出された原子イオンと分子イオン<sup>14)</sup>を示す。

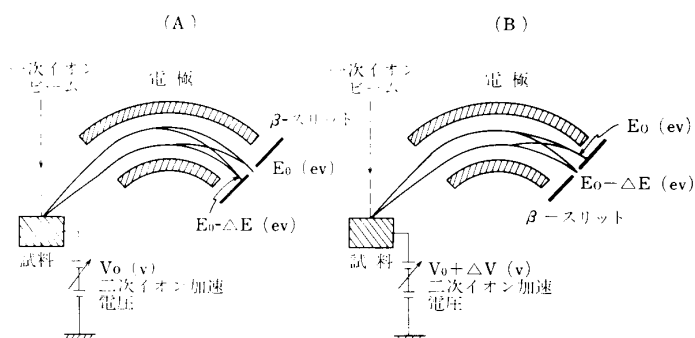
#### 5. 定量補正および最少検出濃度

一次イオンビームの照射を受け、試料から放出した質量Mの元素が質量分析計の検出器に入るイオン流は次の式で与えられる。

$$i_{M, \text{coll}}^+ = i_P^+ (C_M / 10^6) S_M^+ \eta^+ \quad (1)$$



第4図 試料面における一次イオンの強度分布  
一次イオン:  $\text{Ar}^+$   
ビームエネルギー: 10 KeV  
 $L_1 = 4 \text{KV}$



第5図 二次イオンのエネルギー選択  
A: 電場電圧を変化させた場合  
B: 初速エネルギーを変化させた場合

第2表 EPMA と IMA の性能比較

項 目	EPMA	IMA
微量分析 (S/N 比)	特性X線の他に連続X線が含まれ, これ がバックグラウンドとなるため S/N 比 に限界がある	バックグラウンドとなるべき原理的要素が なく, 極めて高い S/N 比が得られ ppb 領域の微量分析が可能
軽元素の分析	特性X線は原子番号が小さくなるにした がって強度とエネルギーが小さくなり分 析精度が低下する	軽元素も重元素も同じ容易さで分析でき, 一般に軽元素ほど検出感度がよい
同位元素の分析	できない	あらゆる元素について同位体存在比・偏 析などの分析ができる
表 層 分 析	試料表面から数 $\mu$ の深さの層の平均化さ れた情報が得られる	試料表面の数原子層の情報が時経変化で 得られそれより深い部分の影響を受けな い
絶縁物の分析	蒸着を必要とする	エレクトロンスプレー法を用いること により, 蒸着などの前処理なしで分析で きる
分析法の簡便さ	測定元素によって分光結晶や検出器の組 合せが必要	電流による磁界強度の変化のみで全元素 の分析ができる
試 料 の 破 壊	非破壊で同じ場所のくり返し測定ができ る	試料を破壊し, 同じ場所のくり返し測定 ができない

第3表 主な元素から検出された原子, 分子イオン<sup>14)</sup>

(○印は検出されたもの, △印は検出されたが強度が非常に  
弱いもの, ×印は検出されないもの —印は未調査のもの)

M	M <sup>+</sup>	M <sup>+2</sup>	M <sup>+3</sup>	M <sup>+4</sup>	MH <sup>+</sup>	MO <sup>+</sup>	M <sub>2</sub> <sup>+</sup>	M <sub>3</sub> <sup>+</sup>
Be	○	○	×	×	○	○	○	—
C	○	×	×	×	○	○	○	○
Mg	○	○	×	×	○	○	○	×
Al	○	○	○	×	○	○	○	×
Si	○	○	○	○	○	○	○	○
Ti	○	○	?	×	○	○	○	—
V	○	○	△	×	○	○	○	—
Cr	○	○	△	×	○	△	○	○
Mn	○	○	○	×	○	×	○	—
Fe	○	○	△	×	○	×	○	—
Co	○	○	×	×	○	×	×	×
Ni	○	○	×	×	○	○	○	○
Cu	○	○	×	×	○	×	×	—
Zr	○	○	○	△	○	○	×	—
Nb	○	○	○	○	○	○	○	—
Mo	○	○	○	△	○	○	○	—
Rh	○	○	×	×	○	○	○	—
Pd	○	○	×	×	○	○	○	—
Ag	○	○	△	×	×	×	○	—
Ta	○	○	×	×	○	○	—	—
W	○	○	×	×	○	○	—	—
Re	○	○	×	×	○	○	—	—
Os	○	△	×	×	○	○	—	—
Pt	○	×	×	×	×	△	—	—
Au	○	×	×	×	×	×	—	—
U	○	○	○	×	○	○	—	—

ここで、 $i_{M, coll}^+$  はイオンコレクターに入る元素 M の二次イオン流 (A);  $i_P^+$  は入射一次イオン流 (A);  $S_M^+$  は元素 M の二次イオン放出能 (ions/ion) であり同一元素に対しても正負両イオンでその値が異なる;  $\eta^+$  はイオンコレクターに入るイオン流の全発生イオン流に対する割合、すなわち二次イオンの利用率を示す。この値は二次イオン引出し方式および引出し電場などにより異なる;  $C_M$  は分析対象としている元素 M の濃度 (ppm) である。また、添字の + 記号は正イオン (−記号のときは負イオン) を示す。

各元素の二次イオン放出能と一次イオンビームの照射条件とから直接分析値を求めるには、(1) 式を変形して次式により計算する。

$$C_M = \frac{i_{M, r, coll}^+ \cdot (100/ar)}{i_P^+ S_M^+ \eta^+} \times 10^6 \quad (2)$$

ただし、 $ar$  は元素 M の同位体存在比、 $i_{M, r, coll}^+ \cdot (100/ar)$  は元素 M のすべての同位体に対するイオン電流を示す。

この場合、 $S_M^+$ 、 $\eta^+$ 、 $i_P^+$  をあらかじめ精度よく求めておく必要がある。 $\eta^+$  の値は装置によって異なると共に、同一装置においてもイオン光学系の汚染、試料の設定位置などにより変化するので、その値をしばしばチェックする必要がある。また、二次電子および二次イオン放射の影響を考慮して、 $i_P^+$  を精度よく測定しておくことが絶対条件である。すなわち、 $S_M^+$ 、 $\eta^+$  および  $i_P^+$  の測定精度が、分析値の精度に著るしい影響をおよぼす。さらに厳密に行なうには sputter 率効果も考慮に入れねばならない。

通常  $S_M^+$  のかわりに基準元素に対する元素 M の相対値が用いられ、これは次式で与えられる

$$S_{rel}^+ = \frac{S_M^+}{S_{ref}^+} = \frac{i_{M, coll}^+}{i_{ref, coll}^+} \times \frac{i_P^+ \eta_{ref}^+}{i_P^+ \eta_M^+} \times \frac{C_{ref} \cdot 10^6}{C_M \cdot 10^6} \quad (3)$$

ここで  $S_{ref}^+$ 、 $i_{ref, coll}^+$  および  $C_{ref}$  はそれぞれ基準元素の二次イオン放出能、コレクターに流れこむイオン流および濃度である。

いま、 $i_P$  と二次イオン引き出しとの条件が同じであるとする、 $\eta_{ref}^+ = \eta_M^+$  となり、また  $C_M = C_{ref}$  とすれば  $S_{rel}^+$  は

$$S_{rel}^+ = \frac{i_{M, coll}^+}{i_{ref, coll}^+} \quad (4)$$

で与えられる。第4表に基準元素として鉄を用いた場合の数種の元素の相対二次イオン放出能 ( $S_{rel}^+$ ) を示した。

第4表 鉄に対する各種物質の二次イオン放出能

元素名	Al	Cr	Ti	Mo	W	Re	Fe	Si	Ta	Au	Ni
$S_{rel}^+$	15.4	9	8	3.2	0.5	2.5	1	3.6	0.2	0.02	0.3

測定は通常基準元素との比較のもとで行なうが、ここで分析しようとする元素の同位元素 i の質量スペクトルが他のいかなる質量スペクトルおよび他のピークの裾と重ならないものと仮定すると、元素 M の濃度  $C_M$  (ppm) は

$$C_M = \frac{10^6 \cdot i_{M, i, coll}^+ (100/ai)}{i_{ref, r, coll}^+ (100/ar) S_{rel}^+} \quad (5)$$

で与えられる。ただし、 $i_{M, i, coll}^+$  は元素 M の同位元素 i のコレクターにおけるイオン流、 $ai$  は同位元素 i の存在比 (%),  $i_{ref, r, coll}^+$  は基準元素のイオン流、 $ar$  は基準元素の同位元素 r の存在比 (%) である。したがって、元素 M の最少検出濃度は  $S_{rel}^+$  がきまれば  $i_{M, coll}^+$  を検出する検出器

の検出限界により定まる. 二次電子増倍管を用いる場合, 最少検出イオン流は実用上は  $10^{-18}$  A である.

イオン検出器における鉄のイオン流  $i_{\text{Fe, coll}} = i_{r, \text{ coll}} (100/\text{ar})$  を, 一次イオン流  $i_p = 1 \times 10^{-6}$  A に対して  $1.4 \times 10^{-11}$  A とし, 鉄中の数種の元素の最少検出濃度を式 (4) に従って計算した結果が第5表である. この場合, 計算は  $i_p = 1 \mu\text{A}$  として行なったが,  $i_p$  が増加すれば最少検出濃度も改善される. しかし, その反面試料の消費量も増加する.

第5表 鉄中不純物の最少検出濃度

元素名 (同位元素)	基準元素	$i_p (\mu\text{A})$	$C_{\min, M} (\text{ppm})$	$S^{+rel}$
Al (27)	Fe (56)	1	0.0005	15.4
Si (28)	"	"	0.002	3.6
Cu (63)	"	"	0.03	0.35
Au (197)	"	"	0.4	0.02
Ta (181)	"	"	0.04	0.2
Ni (58)	"	"	0.027	0.3

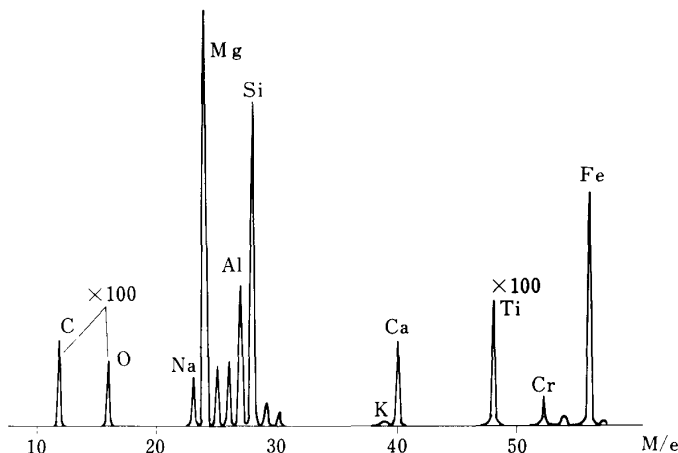
ただし  $\eta^+ : 10^{-5}$ , 最少検出電流:  $10^{-18}$  A と仮定

母体元素に微量の不純物が入っている試料, すなわち試料の消費量として母体元素のみを考えればよい場合には, 試料消費量と最少検出濃度  $C_{\min, M} (\text{ppm})$  の関係は

$$C_{\min, M} = \frac{3.6 \times 10^3 S M (i_{M, i, \text{ coll}})_{\min} (100/\text{ai})}{\dot{Z} A \eta^+ \rho S^+ M} \quad (6)$$

で与えられる<sup>15)</sup>. ただし,  $S$  および  $M$  は母体元素の sputtering 効率 (atoms/ion) および分子量,  $(i_{M, i, \text{ coll}})_{\min}$  は元素  $M$  の同位元素  $i$  の最少検出電流,  $\dot{Z}$  は単位時間あたりに取り去られる層の厚さ ( $\mu/\text{hr}$ ),  $A$  は試料上のビームの照射面積,  $\rho$  は母体元素の密度である. いま, 一次イオン電流を  $1 \mu\text{A}$ ,  $10 \mu\text{A}$ ,  $100 \mu\text{A}$  とし, 分析時間を1時間とした場合の鉄中のタンタルの最少検出濃度と sputter される層の厚さを計算してみると, 最少検出濃度はそれぞれ 0.4, 0.04, 0.004 ppm, sputter 速度は 860, 8600, 86000  $\mu$  となる. このような計算値は式 (6) から明らかなように, 物質により異なる.

表層および薄膜分析では, とくに試料の消費量と最少検出限界との関係に十分な注意を払って測定にあたねばならない.



第6図 隕石 (Mexico) の質量スペクトル  
一次イオンビーム 7KV,  $\text{Ar}^+$

## 6. 測定例

IMA は短時間での全元素の分析, 表層分析—深さ方向の分析, 微量成分の分析, 同位体分析, 絶縁物の分析, 負イオンの分析などを微小部分で行ないうる特徴を有する. これら測定例はかなりの量に達し, すべてを紹介するのは困難であるので, 代表的なものを主として図で示し参考に供する.

Bulk 試料の分析: 本所で実施した隕石 (メキシコ隕石)<sup>16)</sup> の分析結果を第6

15) H.W. Werner, & H.A.M. de Grefte: Vakuum-Tech., **17** (1967), 37.

16) カリフォルニア大学標本



図に示す。この試料は Mg と Si がかなり高い値をとることから石質隕石と考えられる。分析を実施した時点では、後述のエレクトロンスプレー法を行ない得なかったで、分析例としては適当でないのかもしれない。

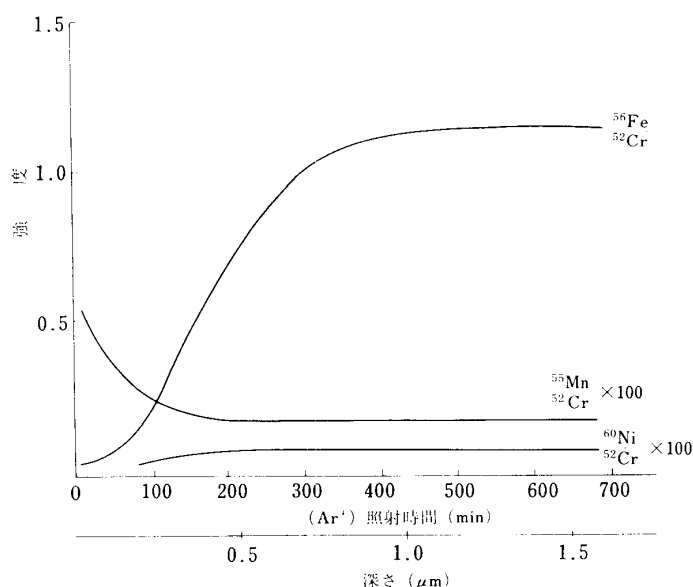
表層分析—深さ方向の分析：表面を熱処理したステンレス鋼の分析例を第7図に示したが、深さ方向における Fe と Mn の濃度分布の状態が明瞭によみとれよう。

薄膜の分析：アルミニウム蒸着膜の測定結果<sup>17)</sup>を第8図に示した。これからも明らかになように、主成分の Al は  $Al^+$  のほか  $Al^{+2}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $AlH$  として出現し、このほか C, B, H などの存在が認められる。とくに H は C あるいは Al と結合した分子で荷電した状態で放出されている。

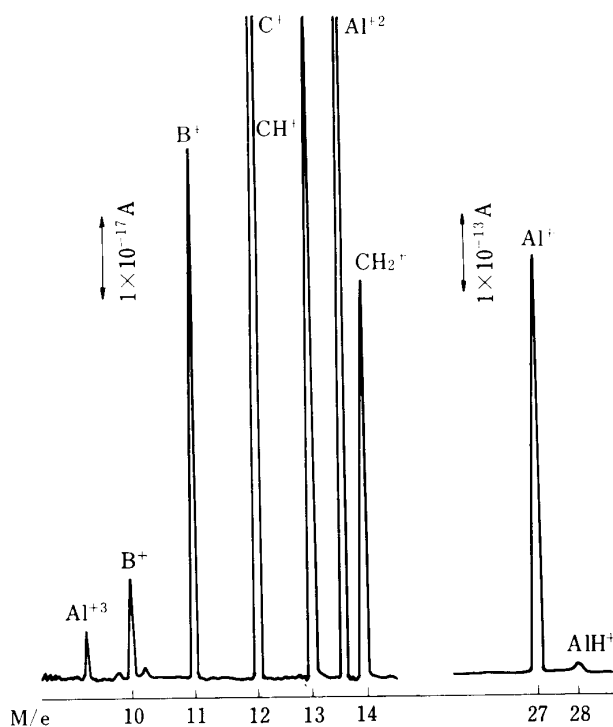
微量成分の分析：分析例として高純度 GaAs 中の不純物の検出結果を第9図に示した。これより Ar, Na, Al, Si, N, O が混入していることが明瞭に認められる。

絶縁物の分析：IMA は EPMA と同様、絶縁物試料の場合 charge-up 現象をおこし、測定を困難にする。このため、エレクトロンスプレー法を用い、試料表面に帯電するイオンを、電子をふきつけることにより中和し、一次イオンの安定した照射を行なわせる。このようにして、絶縁物試料でも電導体試料と同じように分析しうる。代表的な絶縁物である金雲母について測定した結果は第10図に示す。これによると6配位陽イオンである Mg, Ti, Fe と結合している OH 基が、たとえば OH のような形で荷電して出現すると予測されるのに、これに由来するピークが認められない。これは次に述べる負イオンを目的とする分析では測定されるのかもしれないが、あるいはフィロけい酸塩である雲母の層状構造の影響が強く出ているのかもしれない。

負イオンの分析：イオン照射によって放出されるイオンは正に荷電するものと負に荷電し易いものがあり、分析目的によって選択する必要がある。しかし、物質によって正に荷電するものと負に荷電するものの割合はまだ充分測定されていない。第11図に Si について行なった測定例を示す

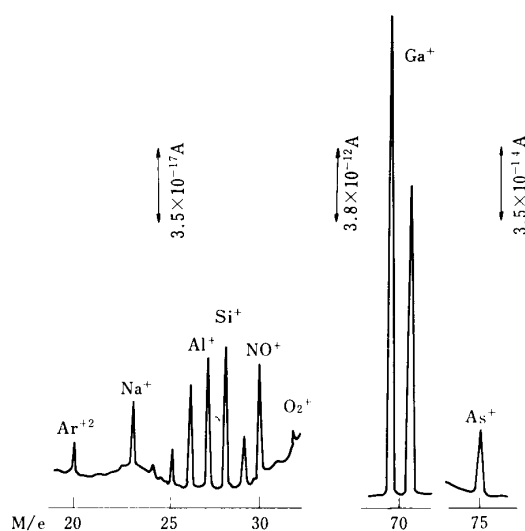


第7図 表面を熱処理したステンレス鋼の深さ方向の分析



第8図 アルミニウム蒸着膜の質量スペクトル<sup>17)</sup>  
一次イオン (Ar) ビーム: 5 KeV  
イオン流密度:  $5 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>

17) H. Tamura, T. Kondo, & H. Doi: Triennial Internat. Conf. Mass Spectrometry, (1970).



第9図 GaAs 中の不純物の検出  
(一次イオン  $\text{Ar}^+$ )

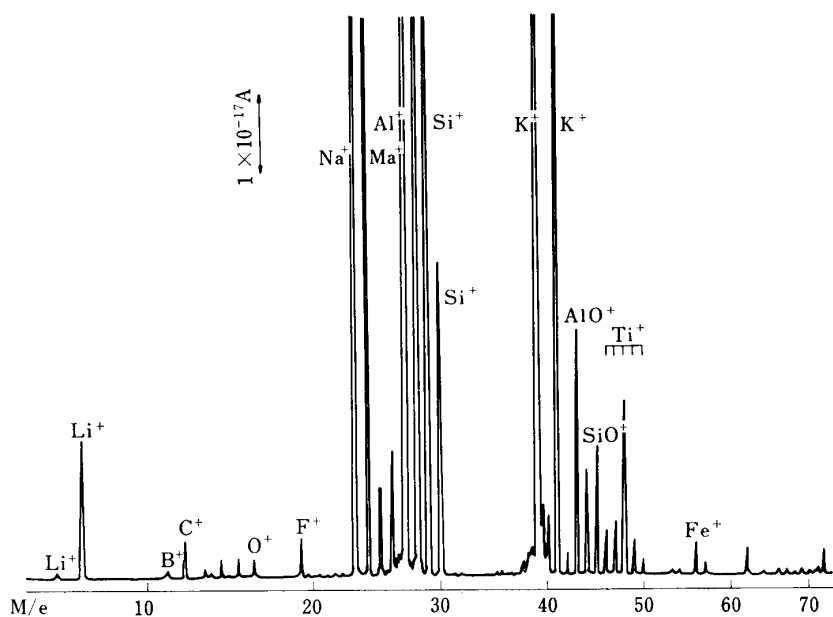
が、一般に正に荷電する Si のなかにも負に荷電するものがあることがわかる。

同位体分析および分解能：IMA を用いると、わずらわしい前処理なしに手軽に同位元素を分析するみ力がある。第12図には本所の装置による Mg の同位元素の強度と質量分析計の分解能を、また第6表には Robinson ら<sup>18)</sup> の行なった Ti 金属の同位体分析結果を示した。

イオン像：試料面を一次イオンビームで走査させることによってイオン像を観察することが出来る。けい素鋼を試料とした場合の観察例を写真1に示す。

## 7. 応用と問題点

EPMA とは異なり、IMA はまだ開発段階にあり、



第10図 エレクトロスプレー法による絶縁物（金雲母）の分析  
一次イオン： $\text{Ar}^+$  ビームエネルギー 7KeV

基礎および応用面で数多くの研究課題が残されている。ここでは2, 3の応用例と問題点について述べることにする。

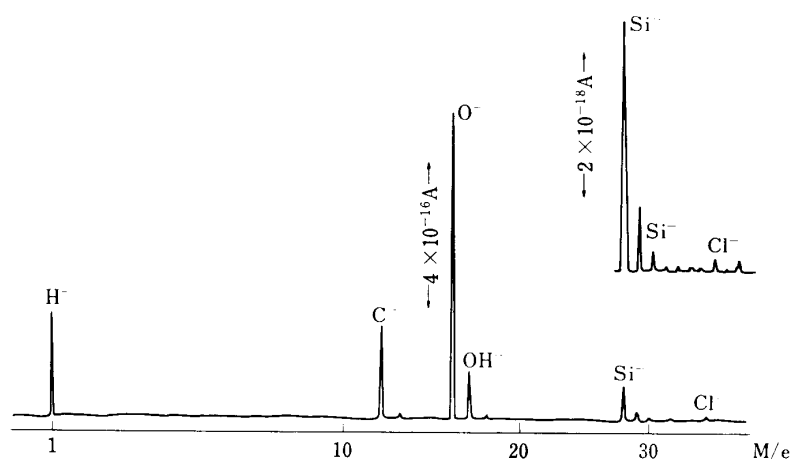
### (1) 一次イオン種の問題

現在、多くの場合不活性ガスのアルゴンを一次イオン種に用いているが、このかわりに酸素などの活性の元素を用いたとき、発生する二次イオンの種類、強度および挙動に著るしい影響をもたらすことが明らかにされている。第13図にアルゴンおよび酸素を一次イオン種として304ステンレス鋼を分析したとき、二次イオン電流にどのような変化を生じるか比較した結果<sup>20)</sup>を示す。また、アルゴンを一次イオン種とした場合でも、試料室にわずかの酸素などの活性ガスをリークすること

18) C.F. Robinson, C.A. Andersen, & H.J. Roden: The Pittsburg Conference, (1969).

19) F.A. White: *Mass Spectrometry in Science and Technology*, (1969), John Wiley.

20) C.A. Andersen: *Inter. J. Mass Spect. Ion Phys.*, **2** (1969), 61.



第11図 Si膜の負イオン分析  
一次イオン:  $\text{Ar}^+$  ビームエネルギー: 13 KeV

によっても同じような傾向がみられ、化合物などの分析をすゝめる上で今後の検討が必要とされている<sup>21)~22)</sup>。

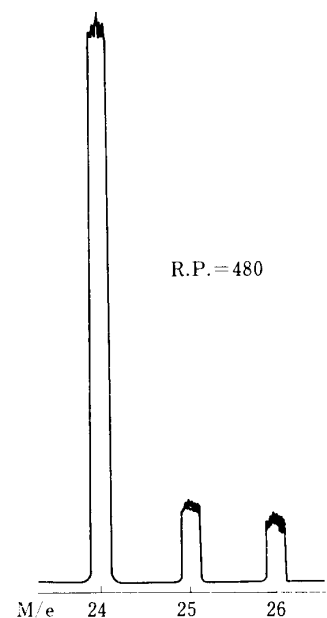
## (2) 結晶試料の分析

単結晶を sputter するとその結晶面により sputter 率が異なることは以前より研究されているが、Magnuson・Carlston<sup>23)</sup> は Cu 単結晶を用い、(111), (100), (110) 面で著るしい相異がみられることを明らかにした(第14図)。著者らも Cu 単結晶、黄鉄鉱などの試料で測定を行ない、結晶面のちがひによって二次イオン強度が異なることを確認している。また第15図に示したように、電解鉄の結晶成長方向の面と、その側面について二次イオン強度を測定したが、同様に明瞭な相異が認められた。これは一次イオンビームのあたる単位面積における密度の問題、さらに解離に影響をもつ結合状態に起因すると考えられている。

このようなことは IMA が元素分析ばかりでなく、結晶構造の解析や状態分析にも応用しうる可能性をもっていることを示すものであって、放出される種々の中性および荷電粒子のエネルギー分布の測定や発光スペクトルの分析などと合わせて、さらに検討を続けることが必要である。

## (3) 同位体分析

IMA による同位体分析は、たとえば Poschenrieder ら<sup>24)</sup> による



第12図 日立 IMA-I 型による  
Mg 同位元素の強度と  
分解能  
一次イオン ( $\text{Ar}^+$ ) 加速電  
圧: 10 KV  
スポット径: 200  $\mu\phi$

第6表 金属チタニウムにおける Ti の同位体比<sup>18)</sup>

同 位 体	47/46	48/46	50/48
従来の測定値*	0.9748	6.2390	0.0727
IMA による測定値	0.9848	9.3152	0.0823
差 (% rel)	1.0	0.76	9.6

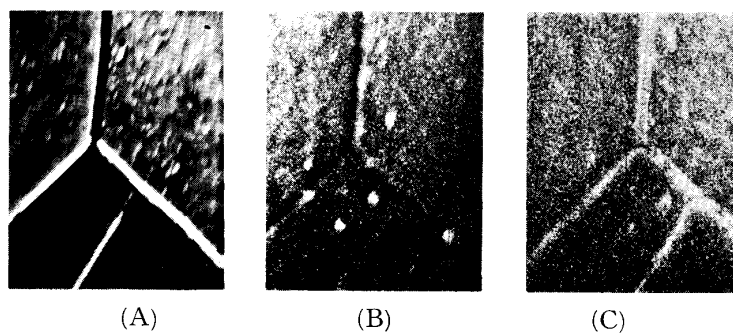
\* F.A. White<sup>19)</sup> による

21) 佐藤史生, 谷田勝俊, 平野徳郎: 第33回応用物理学会予稿集 (1972), 302.

22) 草尾健司, 中村信雄, 小西文弥: 質量分析, **21** (1973), 53.

23) G.D. Magnuson, & C.E. Carlston: J. Appl. Phys., **34** (1963), 3267.

24) W.P. Poschenrieder, R.F. Herzog, & A.E. Barrington: Geochim. Cosmochim. Acta, **29** (1965), 1193.



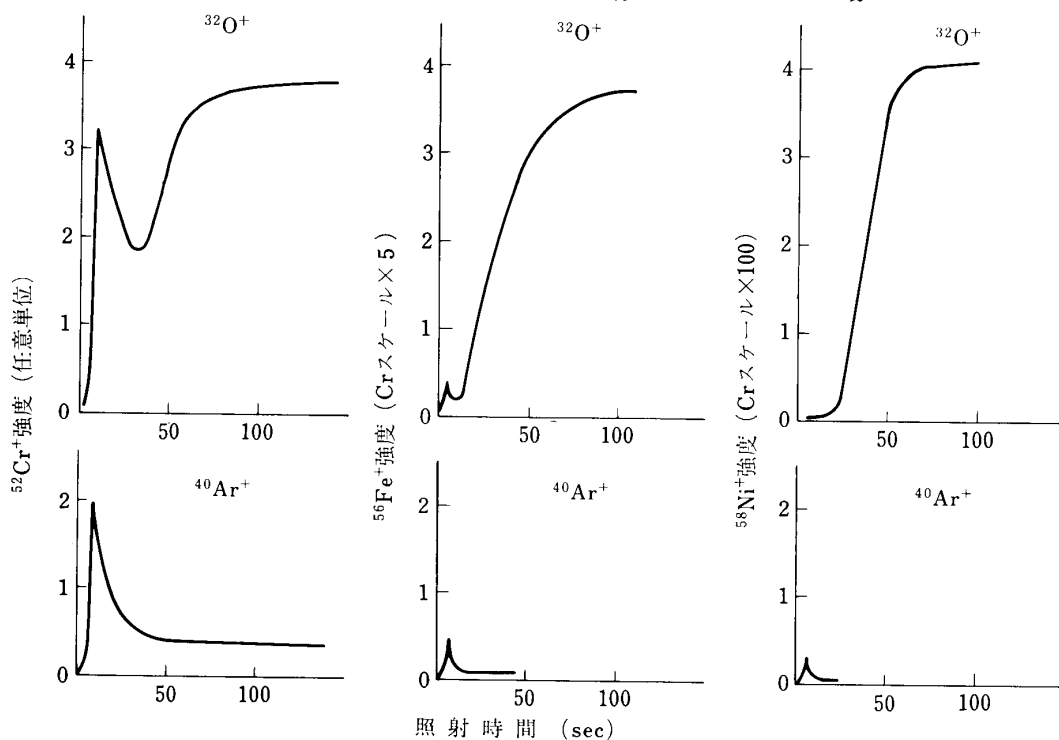
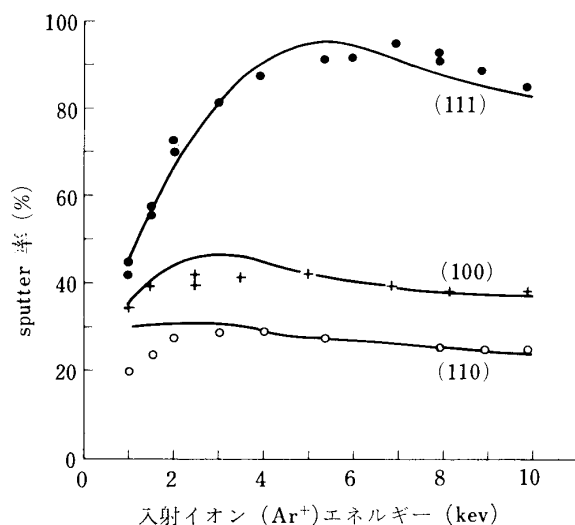
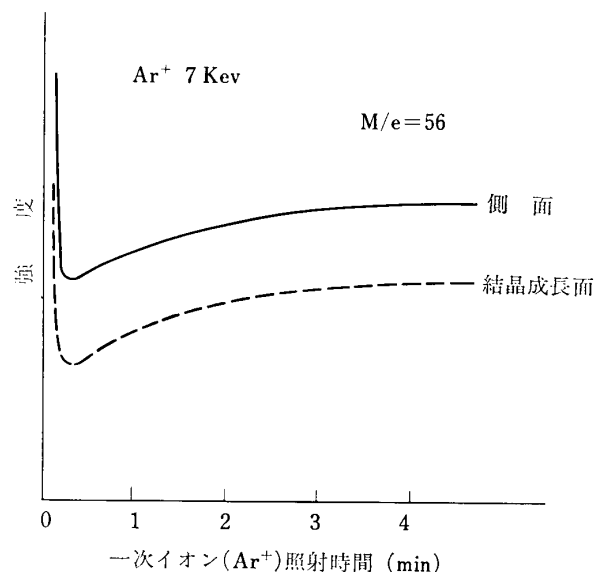
(A)

(B)

(C)

写真1 けい素鋼板のイオン像

A: 全イオン像

B:  $\text{Al}^+$  イオン像C:  $\text{O}^-$  イオン像第13図 一次イオン ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{O}^+$ ) の照射時間と二次イオン電流の変化の状態<sup>20)</sup>  
(試料は 304 ステンレス鋼)第14図 Cu の (111), (100), (110) 面における sputter 率の入射イオンエネルギー依存性<sup>23)</sup> — 理論値 • + ◯ 実測値

第15図 電解鉄の成長面とその側面の二次イオン強度の比較

第7表 KCl および  $\text{SrSO}_4$  における K および Sr の同位体比<sup>18)</sup>

元 素	K	Sr	Sr
物 質	KCl	$\text{SrSO}_4$	$\text{SrSO}_4$
同 位 体	41/39	87/86	88/86
従来の測定値*	0.0742	0.7120	8.3732
IMA による測定値	0.0730	0.7741	8.2946
差 (% rel)	1.6	8.0	0.95

\* F. A. White<sup>19)</sup> による

隕石中の  $^7\text{Li}/^6\text{Li}$  の測定, 岡野ら<sup>11), 25)</sup> による隕鉄や隕石中の Fe, Ni, Li などの同位体分布の測定などがあり, この種の研究分野で極めて有力な装置であることが実証されている. しかし, 第7表にみられるように, Robinson ら<sup>18)</sup> が KCl,  $\text{SrSO}_4$  について測定した結果を White の値<sup>19)</sup> と比較すると, とくに  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比に 8.0% に達する誤差がみとめられる. これは  $^{86}\text{Sr H}^+$  ( $M/e=87$ ) が  $^{87}\text{Sr}^+$  と重なるためと推定される. このような H 付加イオンは, たとえば第8図にみられるように, しばしば出現するものであるが, 同位体分析の場合大きな問題となるものであって, 今後さらに装置および測定手段の検討が必要である.

#### (4) 定量補正法

現行の補正法はまだ多くの問題点を有し, sputtering, channeling, damageing や二次電子のエネルギースペクトルなどの諸現象の, 一層の解明が必要である. また, 表面プラズマ現象の解明のために熱力学的な面での検討<sup>26)</sup> もなされているが, まだすべての試料に応用出来るまでに至っていない. 結局, 明確な分析目的のもとに数多くの試料をあらゆる面から詳細に検討する基礎的な研究が必要であり, このようにして得られた結果を基礎とした定量法の確立が望まれている.

## 8. お わ り に

以上, IMA の概略について述べたが, IMA の利用技術ははじまったばかりであり, 装置的な面ではイオン銃および一次イオンの安定性, ビーム絞り, 真空度, 高質量域における分解能, 最少検出感度, 計数装置, 残留ガス分析, 放出粒子の測定など, 技術および研究面では試料温度, H 付加イオン, 一次イオン種, 優先 sputter 元素, 粉末・蒸着膜・単結晶・極薄膜試料の分析, エネルギー分析, 固体試料表面の物理・化学的諸問題の解明, 定量補正法など多くの検討すべき課題がある. しかし, IMA は固体表面の研究や極微小部の分析に重要な役割をもつ装置として今後の研究の成果が期待されている.

本文で述べたことが, 今後 IMA を用いて研究される方々に少しでも参考になれば幸いである.

この資料をまとめるに当たって種々御援助を賜った日立製作所の IMA グループの諸氏に深謝の意を表する.

25) 西村 宏, 岡野 純: 質量分析, **18** (1970), 894.

26) C.A. Aandersen, &amp; J.R. Hinthorne: Ion Microprobe Mass Analyzer, (1971).